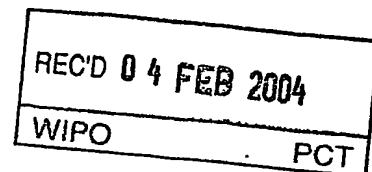


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 57 332.8

Anmeldetag: 6. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH, Wesseling/DE

Bezeichnung: Organoübergangsmetallverbindung, Biscyclopentadienylligandensystem, Katalysatorsystem und Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen

IPC: C 07 F 17/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
im Auftrag

Agurks

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Ursprüngliche Fassung
NICHTS ändern!



Organoübergangsmetallverbindung, Biscyclopentadienylligandsystem, Katalysatorsystem und Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen

Beschreibung

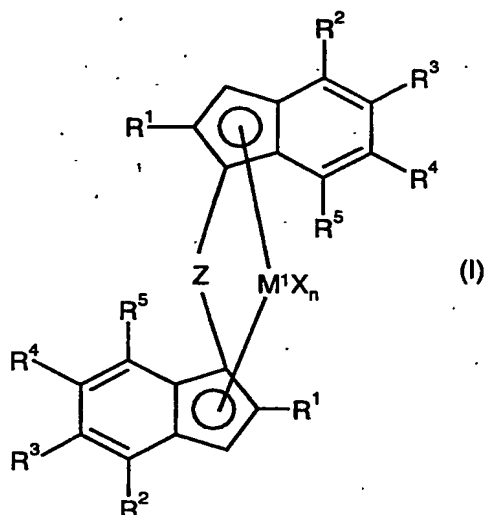
5

Die vorliegende Erfindung betrifft Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I)

10

15

20



worin

M^1 ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden ist,

25

X gleich oder verschieden Halogen, Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{22} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 6 bis 22 Kohlenstoffatomen im Arylrest, $-OR^6$ oder $-NR^6R^7$ ist, wobei zwei Reste X auch miteinander verbunden sein können,

30

n eine natürliche Zahl von 1 bis 4 ist, die gleich der Oxidationszahl von M^1 minus 2 ist,

35

R^1 Wasserstoff oder ein C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltiger Rest ist,

R^2 ein substituierter oder unsubstituierter C_6 - C_{40} -Arylrest oder C_2 - C_{40} -heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe O, N, S oder P ist,

40

R^3 Wasserstoff oder ein C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltiger Rest ist,
oder die Reste R^2 und R^3 zusammen ein cyclisches Ringsystem bilden,

5 R^4 Wasserstoff oder ein C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltiger Rest ist,

R^5 ein C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltiger Rest ist,

und

10

Z eine zweibindige Gruppe $CR^8R^9-CR^{10}R^{11}$ ist, wobei R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltigen Rest stehen.

15 Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung Biscyclopentadienylligandsysteme mit einem solchen Substitutionsmuster, Katalysatorsysteme enthaltend mindestens eine der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen, ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation mindestens eines Olefins in Gegenwart eines der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme, sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Biscyclopentadienylligandsysteme zur Herstellung von Organoübergangsmetallverbindungen.

20 Die Forschung und Entwicklung zum Einsatz von Organoübergangsmetallverbindungen, insbesondere von Metallocenen als Katalysatorkomponenten für die Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen mit dem Ziel der Herstellung von maßgeschneiderten Polyolefinen wurde in den
25 vergangenen 15 Jahren intensiv an Hochschulen und in der Industrie betrieben.

Inzwischen stellen neben den mittels Metallocenkatalysatorsystemen hergestellten Polyolefinen auf der Basis von Ethylen insbesondere die mittels Metallocenkatalysatorsystemen hergestellten Polyolefine auf der Basis von Propylen ein dynamisch wachsendes Marktsegment dar.

30 Durch die Variation des Substitutionsmusters an den Ligandsystemen von *ansa*-Metallocenen werden die räumlichen Gegebenheiten um das aktive Zentrum, wie auch dessen elektronische Struktur verändert. Hierdurch lassen sich beispielsweise das Polymerisationsverhalten der Katalysatorbestandteile, wie letztlich auch die Eigenschaften der Polymere wie Isotaktizität, Kettenlänge oder Molmasse sowie letztendlich die makroskopischen Materialeigenschaften dieser Polymere
35 beeinflussen.

Zur Polymerisation von Olefinen, insbesondere von Propylen wird in der Regel das Katalysatorsystem, das meist aus mindestens einer Organoübergangsmetallverbindung und einer Cokatalysatorkomponente vom Typ eines Aluminoxans, einer starken Lewis-Säure oder einer ionischen Ver-

40

bindung besteht, in geträgerter Form eingesetzt, um eine Belagsbildung im Reaktor zu vermeiden.

5 In EP 0 629 631 werden C_2 -symmetrische 2,4,7-substituierte ansa-Metallocene beschrieben. Es wird gezeigt, dass der Schmelzpunkt von Polypropylen, das mittels solcher Metallocene hergestellt wurde, im Vergleich zu Polypropylen, das mit einem entsprechenden C_2 -symmetrisch 2,4-substituierten ansa-Metallocen hergestellt wurde, erniedrigt ist. Ein deutlicher Einfluß der Substituenten in 7-Position auf das Molekulargewicht der Polypropylene wurde nicht beobachtet.

10 In WO 02/18397 wird ein effektives Verfahren zur Herstellung von hochsubstituierten alkylverbrückten Metallocenen beschrieben. Die mit den dort genannten Metallocenen hergestellten Katalysatoren liefern jedoch Polypropylene mit noch nicht ausreichend hohen Schmelzpunkten.

15 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, alkylverbrückte Metallocene zu finden, die als Katalysatorbestandteil von geträgerten Katalysatorsystemen gegenüber den bekannten alkylverbrückten Metallocenen in der Lage sind, Polypropylene mit einem höheren Schmelzpunkt zu erzeugen. Außerdem sollte aus Gründen der Wirtschaftlichkeit die Aktivität der aufzufindenden Metallocene den bekannten Metallocenen nicht nachstehen.

20 Demgemäß wurden die eingangs erwähnten Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) gefunden.

M^1 ist ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden, beispielsweise Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, bevorzugt Titan, Zirkonium, Hafnium, besonders bevorzugt Zirkonium und Hafnium, und außerordentlich bevorzugt Zirkonium.

30 Die Reste X sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Iod, vorzugsweise Chlor, Wasserstoff, C_1 - C_{20} -, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_{20} -, vorzugsweise C_2 - C_4 -Alkenyl, C_6 - C_{22} -, vorzugsweise C_6 - C_{10} -Aryl, eine Alkylaryl- oder Arylalkylgruppe mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, $-OR^6$ oder $-NR^6R^7$, vorzugsweise $-OR^6$, wobei zwei Reste X auch miteinander verbunden sein können, vorzugsweise zwei Reste $-OR^6$, die insbesondere für einen substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Di-2-phenolat-Rest stehen. Zwei Reste X können ferner für einen substituierten oder unsubstituierten Dienliganden stehen, insbesondere einen 1,3-Dienliganden. Die Reste R^6 und R^7 stehen für C_1 - C_{10} -, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, C_6 - C_{15} -, vorzugsweise C_6 - C_{10} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest.

40

Der Index n bedeutet eine natürliche Zahl von 1 bis 4, die gleich der Oxidationszahl von M^1 minus 2 ist, und ist für die Elemente der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente bevorzugt gleich 2.

- 5 Der Rest R^1 ist gleich Wasserstoff oder ein C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltiger Rest. Bevorzugt ist R^1 ein cyclischer, verzweigter oder unverzweigter C_1 - C_{20} -, vorzugsweise C_1 - C_8 -Alkylrest, ein C_2 - C_{20} -, vorzugsweise C_2 - C_8 -Alkenylrest, ein Arylalkylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest. Beispiele für besonders bevorzugte Reste R^1 sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Benzyl oder 2-Phenylethyl, insbesondere Methyl, Ethyl oder Isopropyl.

- 15 Der Rest R^2 ist ein substituierter oder unsubstituierter C_6 - C_{40} -Arylrest oder C_2 - C_{40} -heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe O, N, S oder P. Bevorzugt ist der Rest R^2 ein unsubstituierter oder alkylsubstituierter C_6 - C_{40} -Arylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, wobei die Reste auch halogeniert sein können. Beispiele für bevorzugte Reste R^2 sind Phenyl, 2-Tolyl, 3-Tolyl, 4-Tolyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-(tert-butyl)-phenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Phenanthryl, p-Isopropylphenyl, p-tert-Butylphenyl, p-s-Butylphenyl, p-Cyclohexylphenyl und p-Trimethylsilylphenyl.

- 25 Der Rest R^3 ist Wasserstoff oder ein C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltiger Rest. Bevorzugt ist R^3 Wasserstoff oder ein cyclischer, verzweigter oder unverzweigter C_1 - C_{20} -, vorzugsweise C_1 - C_{10} -Alkylrest, ein C_2 - C_{20} -, vorzugsweise C_2 - C_8 -Alkenylrest, ein Arylalkylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest. Beispiele für besonders bevorzugte Reste R^3 sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Benzyl oder 2-Phenylethyl, insbesondere Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Isopropyl.

- 35 Die Reste R^2 und R^3 können zusammen auch ein cyclisches Ringsystem bilden, das sowohl monocyclisch als auch polycyclisch sein kann. Bevorzugt stehen die Reste R^2 und R^3 zusammen für eine substituierte oder unsubstituierte, insbesondere unsubstituierte 1,3-Butadien-1,4-diyl-gruppe.

- 40 Der Rest R^4 ist Wasserstoff oder ein C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltiger Rest. Bevorzugt ist R^4 Wasserstoff oder ein cyclischer, verzweigter oder unverzweigter C_1 - C_{20} -, vorzugsweise C_1 - C_{10} -Alkylrest, ein C_2 - C_{20} -, vorzugsweise C_2 - C_8 -Alkenylrest, ein Arylalkylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest. Beispiele für besonders bevorzugte Reste R^4 sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl,

s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Benzyl oder 2-Phenylethyl, insbesondere Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Isopropyl.

Der Rest R^5 ist ein C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltiger Rest. Bevorzugt ist R^5 ein cyclischer, verzweigter oder unverzweigter, vorzugsweise unverzweigter C_1 - C_{20} -, vorzugsweise C_1 - C_{10} -Alkylrest, ein C_2 - C_{20} -, vorzugsweise C_2 - C_8 -Alkenylrest, ein Arylalkylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest. Beispiele für besonders bevorzugte Reste R^5 sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Benzyl oder 2-Phenylethyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, außerordentlich bevorzugt Methyl.

Die Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 können erfindungsgemäß auch funktionelle Gruppen enthalten, ohne die Polymerisationseigenschaften der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetalverbindungen der Formel (I) zu verändern, solange diese funktionellen Gruppen unter den Polymerisationsbedingungen chemisch inert sind.

Z ist eine zweibindige Gruppe $CR^8R^9-CR^{10}R^{11}$, wobei R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltigen Rest stehen. Bevorzugt stehen R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} für Wasserstoff, eine Trimethylsilylgruppe, eine C_1 - C_{10} -, bevorzugt C_1 - C_3 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{40} -Arylalkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe oder eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe. Zwei benachbarte Reste können jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden. Besonders bevorzugt stehen die Reste R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} für Wasserstoff.

25

Besonders bevorzugte Ausführungsformen für Z sind die Brücken:

Ethyliden, 1-Methylethyliden, 1,1-Dimethylethyliden, 1,2-Dimethylethyliden, 1,1,2,2-Tetramethylethyliden, insbesondere Ethyliden.

Weiterhin sind die Substituenten gemäß der vorliegenden Erfindung, soweit nicht weiter eingeschränkt, wie folgt definiert:

Der Begriff " C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltiger Rest", wie vorliegend verwendet, bezeichnet C_1 - C_{40} -Alkylreste, C_1 - C_{10} -Fluoralkylreste, C_1 - C_{12} -Alkoxyreste, C_6 - C_{40} -Arylreste, C_2 - C_{40} -heteroaromatische Reste, C_6 - C_{10} -Fluorarylreste, C_6 - C_{10} -Aryloxyreste, C_3 - C_{18} -Trialkylsilylreste, C_2 - C_{20} -Alkenylreste, C_2 - C_{20} -Alkinylreste, C_7 - C_{40} -Arylalkylreste oder C_6 - C_{40} -Arylalkenylreste.

Der Begriff "Alkyl", wie vorliegend verwendet, beinhaltet lineare oder ein- bzw. ggf. auch mehrfach verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffe, die auch cyclisch sein können. Bevorzugt ist ein C_1 - C_{18} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-

Decyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, Isopropyl, Isobutyl, Isopentyl, Isohexyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

- 5 Der Begriff "Alkenyl", wie vorliegend verwendet, beinhaltet lineare oder ein- bzw. ggf. auch mehrfach verzweigte Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer, ggf. auch mehreren C-C-Doppelbindungen, die kumuliert oder alterniert sein können.

- 10 Der Begriff "Aryl", wie vorliegend verwendet, bezeichnet aromatische und gegebenenfalls auch kondensierte polyaromatische Kohlenwasserstoffsubstituenten, die gegebenenfalls mit linearem oder verzweigtem C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₂-C₁₀-Alkenyl oder C₃-C₁₅-Alkylalkenyl ein- oder mehrfach substituiert sein können. Bevorzugte Beispiele für substituierte und unsubstituierte Arylreste sind insbesondere Phenyl, 4-Methylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Propylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-*tert*-Butylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 1-Naphthyl, 9-Anthryl, 9-Phenanthryl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-*tert*-butylphenyl oder 4-Trifluormethylphenyl.

- 15 Der Begriff "heteroaromatischer Rest", wie vorliegend verwendet, bezeichnet aromatische Kohlenwasserstoffsubstituenten, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Stickstoff-, Phosphor-, Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Kombinationen davon ersetzt sind. Diese können wie die Arylreste gegebenenfalls mit linearem oder verzweigtem C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl oder C₃-C₁₅-Alkylalkenyl ein- oder mehrfach substituiert sein. Bevorzugte Beispiele sind Pyridyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl und dergleichen, sowie mit Methyl-, Ethyl, Propyl-, Isopropyl- und *tert*-Butylresten substituierte Derivate davon.

- 25 Der Begriff "Alkylalkenyl", wie vorliegend verwendet, beinhaltet lineare oder ein- bzw. ggf. auch mehrfach verzweigte Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer, ggf. auch mehreren C-C-Doppelbindungen, die isoliert sind, so dass der Substituent sowohl Alkyl- als auch Alkenylabschnitte aufweist.

- 30 Der Begriff "Arylalkyl", wie vorliegend verwendet, bezeichnet arylhaltige Substituenten, deren Arylrest über eine Alkylkette mit dem entsprechenden Rest des Moleküls verknüpft ist. Bevorzugte Beispiele sind Benzyl, substituiertes Benzyl, Phenethyl, substituiertes Phenethyl und dergleichen.

- 35 Mit Fluoralkyl und Fluoraryl ist gemeint, dass mindestens ein, bevorzugt mehrere und maximal alle Wasserstoffatome des entsprechenden Substituenten durch Fluoratome ausgetauscht sind. Beispiele erfindungsgemäß bevorzugter fluorhaltiger Substituenten sind Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Pentafluorphenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 4-Perfluor-*tert*-Butylphenyl und dergleichen.

- 40 Bevorzugt sind Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I), in welcher

- 5 M^1 ein Element der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente ist,
- n gleich 2 ist,
- R^1 C_1 - C_{10} -Alkyl ist,
- R^3 Wasserstoff oder ein C_1 - C_{10} -Alkylrest ist,
- 10 R^4 Wasserstoff oder ein C_1 - C_{10} -Alkylrest ist,
- R^5 ein C_1 - C_{10} -Alkylrest ist,
- 15 Z gleich CH_2-CH_2 ist und

die anderen Variablen die Bedeutung wie in Formel (I) haben.

M^1 ist vorzugsweise Zirkonium oder Hafnium, besonders bevorzugt Zirkonium.

- 20 Der Rest R^1 ist ein C_1 - C_{10} -Alkylrest, insbesondere ein C_1 - C_4 -Alkylrest, ganz besonders bevorzugt ein Methylrest.

Der Rest R^3 ist Wasserstoff oder ein C_1 - C_{10} -Alkylrest, insbesondere Wasserstoff oder ein C_1 - C_4 -Alkylrest, ganz besonders bevorzugt Wasserstoff oder ein Methylrest.

- 25 Der Rest R^4 ist Wasserstoff oder ein C_1 - C_{10} -Alkylrest, insbesondere Wasserstoff oder ein C_1 - C_4 -Alkylrest, ganz besonders bevorzugt Wasserstoff oder ein Methylrest.

- 30 Der Rest R^5 ist ein C_1 - C_{10} -Alkylrest, insbesondere ein C_1 - C_4 -Alkylrest, ganz besonders bevorzugt ein Methylrest.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für erfindungsgemäße Organo-übergangsmetallverbindungen der Formel (I) sind:

- 35 1,2-Ethandiyl-bis-(2,7-dimethyl-4,5-benzindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 1,2-Ethandiyl-bis-(2,7-dimethyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,7-trimethyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 1,2-Ethandiyl-bis-(2,6,7-trimethyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,6,7-tetramethyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
40 1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-7-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

- 1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-5,7-dimethyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-6,7-dimethyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-5,6,7-trimethyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-7-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
5 1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-5,7-dimethyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-6,7-dimethyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-5,6,7-trimethyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-7-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-5,7-dimethyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
10 1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-6,7-dimethyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-5,6,7-trimethyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,7-dimethyl-4-(2-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,7-trimethyl-4-(2-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,6,7-trimethyl-4-(2-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
15 1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,6,7-tetramethyl-4-(2-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-7-methyl-4-(2-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-5,7-dimethyl-4-(2-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-6,7-dimethyl-4-(2-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-5,6,7-trimethyl-4-(2-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
20 1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-7-methyl-4-(2-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-5,7-dimethyl-4-(2-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-6,7-dimethyl-4-(2-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-5,6,7-trimethyl-4-(2-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-7-methyl-4-(2-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
25 1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-5,7-dimethyl-4-(2-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-6,7-dimethyl-4-(2-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-5,6,7-trimethyl-4-(2-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,7-dimethyl-4-(3-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,7-trimethyl-4-(3-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
30 1,2-Ethandiyl-bis-(2,6,7-trimethyl-4-(3-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,6,7-tetramethyl-4-(3-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-7-methyl-4-(3-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-5,7-dimethyl-4-(3-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-6,7-dimethyl-4-(3-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
35 1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-5,6,7-trimethyl-4-(3-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-7-methyl-4-(3-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-5,7-dimethyl-4-(3-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-6,7-dimethyl-4-(3-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-5,6,7-trimethyl-4-(3-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
40 1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-7-methyl-4-(3-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

- 1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-5,7-dimethyl-4-(3-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-6,7-dimethyl-4-(3-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-5,6,7-trimethyl-4-(3-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,7-dimethyl-4-(4-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
5 1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,7-trimethyl-4-(4-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,6,7-trimethyl-4-(4-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,6,7-tetramethyl-4-(4-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-7-methyl-4-(4-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-5,7-dimethyl-4-(4-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
10 1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-6,7-dimethyl-4-(4-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-5,6,7-trimethyl-4-(4-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-7-methyl-4-(4-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-5,7-dimethyl-4-(4-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-6,7-dimethyl-4-(4-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
15 1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-5,6,7-trimethyl-4-(4-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-7-methyl-4-(4-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-5,7-dimethyl-4-(4-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-6,7-dimethyl-4-(4-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-5,6,7-trimethyl-4-(4-tolyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
20 1,2-Ethandiyl-bis-(2,7-dimethyl-4-(3,5-dimethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,7-trimethyl-4-(3,5-dimethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,6,7-trimethyl-4-(3,5-dimethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,6,7-tetramethyl-4-(3,5-dimethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-7-methyl-4-(3,5-dimethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
25 1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-5,7-dimethyl-4-(3,5-dimethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-6,7-dimethyl-4-(3,5-dimethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-5,6,7-trimethyl-4-(3,5-dimethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-7-methyl-4-(3,5-dimethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-5,7-dimethyl-4-(3,5-dimethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
30 1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-6,7-dimethyl-4-(3,5-dimethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-5,6,7-trimethyl-4-(3,5-dimethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-7-methyl-4-(3,5-dimethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-5,7-dimethyl-4-(3,5-dimethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-6,7-dimethyl-4-(3,5-dimethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
35 1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-5,6,7-trimethyl-4-(3,5-dimethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,7-dimethyl-4-(3,5-di-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,7-trimethyl-4-(3,5-di-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,6,7-trimethyl-4-(3,5-di-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,6,7-tetramethyl-4-(3,5-di-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
40 1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-7-methyl-4-(3,5-di-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

- 1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-5,7-dimethyl-4-(3,5-di-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-6,7-dimethyl-4-(3,5-di-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-5,6,7-trimethyl-4-(3,5-di-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-7-methyl-4-(3,5-di-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
5 1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-5,7-dimethyl-4-(3,5-di-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-6,7-dimethyl-4-(3,5-di-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-5,6,7-trimethyl-4-(3,5-di-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-7-methyl-4-(3,5-di-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-5,7-dimethyl-4-(3,5-di-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
10 1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-6,7-dimethyl-4-(3,5-di-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-5,6,7-trimethyl-4-(3,5-di-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-
dichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,7-dimethyl-4-(p-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,7-trimethyl-4-(p-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
15 1,2-Ethandiyl-bis-(2,6,7-trimethyl-4-(p-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,6,7-tetramethyl-4-(p-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-7-methyl-4-(p-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-5,7-dimethyl-4-(p-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-6,7-dimethyl-4-(p-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
20 1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-5,6,7-trimethyl-4-(p-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-7-methyl-4-(p-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-5,7-dimethyl-4-(p-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-6,7-dimethyl-4-(p-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-5,6,7-trimethyl-4-(p-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
25 1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-7-methyl-4-(p-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-5,7-dimethyl-4-(p-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-6,7-dimethyl-4-(p-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-5,6,7-trimethyl-4-(p-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,7-dimethyl-4-(2,3-dimethylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
30 1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,7-trimethyl-4-(2,4-dimethylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,6,7-trimethyl-4-(2,5-dimethylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,6,7-tetramethyl-4-(2,6-dimethylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-7-methyl-4-(3,4-dimethylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-5,7-dimethyl-4-(2,3-dimethylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
35 1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-6,7-dimethyl-4-(2,4-dimethylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-5,6,7-trimethyl-4-(2,5-dimethylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-7-methyl-4-(2,6-dimethylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-5,7-dimethyl-4-(3,4-dimethylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-6,7-dimethyl-4-(2,3-dimethylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

- 1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-5,6,7-trimethyl-4-(2,4-dimethylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-7-methyl-4-(2,5-dimethylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-5,7-dimethyl-4-(2,6-dimethylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-6,7-dimethyl-4-(3,4-dimethylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
5 1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-5,6,7-trimethyl-4-(2,3-dimethylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,7-dimethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,7-trimethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,6,7-trimethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,6,7-tetramethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
10 1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-7-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-5,7-dimethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-6,7-dimethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-5,6,7-trimethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-7-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
15 1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-5,7-dimethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-6,7-dimethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-5,6,7-trimethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-7-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-5,7-dimethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
20 1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-6,7-dimethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-5,6,7-trimethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,7-dimethyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,6,7-tetramethyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-7-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
25 1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-5,6,7-trimethyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-7-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-5,6,7-trimethyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-7-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-5,6,7-trimethyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
30 1,2-Ethandiyl-bis-(2,7-dimethyl-4-(9-phenanthryl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,6,7-tetramethyl-4-(9-phenanthryl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-7-methyl-4-(9-phenanthryl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-5,6,7-trimethyl-4-(9-phenanthryl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-7-methyl-4-(9-phenanthryl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
35 1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-5,6,7-trimethyl-4-(9-phenanthryl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-7-methyl-4-(9-phenanthryl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-5,6,7-trimethyl-4-(9-phenanthryl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,7-dimethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,6,7-tetramethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
40 1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-7-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

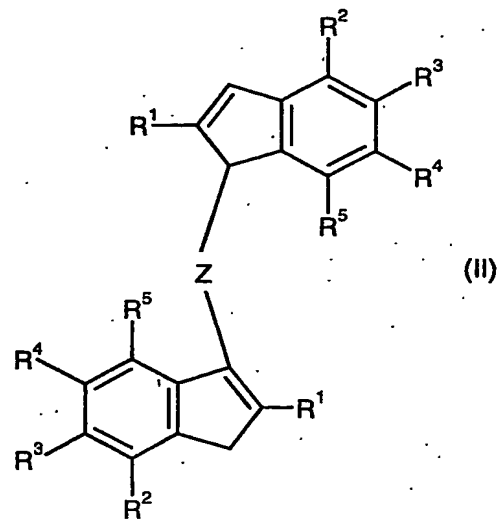
- 1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-5,6,7-trimethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-7-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-5,6,7-trimethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-7-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
5 1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-5,6,7-trimethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,7-dimethyl-4-(3,5-diphenyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,6,7-tetramethyl-4-(3,5-diphenyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-7-methyl-4-(3,5-diphenyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-ethyl-5,6,7-trimethyl-4-(3,5-diphenyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
10 1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-7-methyl-4-(3,5-diphenyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-n-butyl-5,6,7-trimethyl-4-(3,5-diphenyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-7-methyl-4-(3,5-diphenyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2-isopropyl-5,6,7-trimethyl-4-(3,5-diphenyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,7-dimethyl-4-(2,3,4-trimethylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
15 1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,6,7-tetramethyl-4-(2,3,4-trimethylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,7-dimethyl-4-(p-sec.-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,6,7-tetramethyl-4-(p-sec.-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,7-dimethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,6,7-tetramethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
20 1,2-Ethandiyl-bis-(2,7-dimethyl-4-(p-isopropylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
1,2-Ethandiyl-bis-(2,5,6,7-tetramethyl-4-(p-isopropylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Die erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) zeichnen sich da-
durch aus, dass sie im Vergleich zu den bisher bekannten Metallocenen mit einem verwandten
25 Substitutionsmuster in der Homopolymerisation von α -Olefinen, insbesondere von Propylen, Ho-
mopolymere, insbesondere isotaktisches Polypropylen mit einem höheren Schmelzpunkt liefern.

Die erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) lassen sich nach
Methoden wie in WO 02/18397 beschrieben herstellen. Dabei fallen die Organoübergangsmetall-
30 verbindungen der Formel (I) üblicherweise als Diastereomerengemisch an, wobei das racemische
Isomer hochisotaktisches Polypropylen liefert, während das entsprechende unerwünschte Diaste-
reomer, die meso-Form, üblicherweise ataktisches Polypropylen liefert. Die Begriffe „meso“ und
„racemisch“ im Zusammenhang mit Metallocenen sind bekannt und beispielsweise in Rheingold
et al. Organometallics 11(1992), Seite 1869-1876 definiert.

35 Die Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) können bei der Katalysatorherstellung
auch als Diastereomerengemisch eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Biscyclopentadienylligandsystem der Formel (II)



oder seiner Doppelbindungsisomere,

worin die Variablen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und Z die Bedeutung wie in Formel (I) haben.

Die Doppelbindungsisomere der Verbindung der Formel (II) resultieren durch formale Verschiebung einer der Doppelbindungen in den beiden fünfgliedrigen Ringen.

Besonders bevorzugt ist ein Biscyclopentadienylligandsystem der Formel (II) oder seiner Doppelbindungsisomer, worin

R^1 C_1 - C_{10} -Alkyl ist,

R^3 Wasserstoff oder ein C_1 - C_{10} -Alkylrest ist,

R^4 Wasserstoff oder ein C_1 - C_{10} -Alkylrest ist,

R^5 ein C_1 - C_{10} -Alkylrest ist,

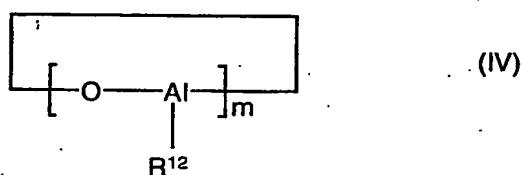
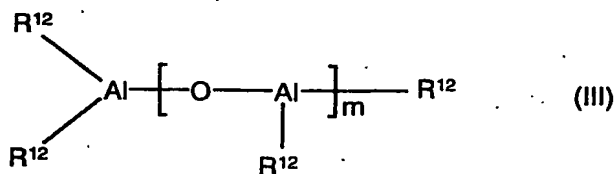
Z gleich CH_2-CH_2 ist und

R^2 die Bedeutung wie in Formel (I) hat.

Das Substitutionsmuster der Biscyclopentadienylligandsysteme der Formel (II) ist entscheidend für die besonderen Polymerisationseigenschaften der diese Biscyclopentadienylligandsysteme enthaltenden Organoübergangsmetallverbindungen.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Biscyclopentadienylligandsystems der Formel (II) zur Herstellung einer Organoübergangsmetallverbindung, bevorzugt zur Herstellung einer Organoübergangsmetallverbindung mit einem Element der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Zirkonium.
- 10 Somit ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer Organoübergangsmetallverbindung enthaltend die Umsetzung eines Biscyclopentadienylligandsystems der Formel (II) oder eines daraus hergestellten Bisanions mit einer Übergangsmetallverbindung Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Üblicherweise wird ein Ligandsystem der Formel (II) zunächst mit einer Base wie beispielsweise n-Butyllithium zweifach deprotoniert und anschließend mit einer geeigneten Übergangsmetall-
- 15 quelle wie beispielsweise Zirkoniumtetrachlorid umgesetzt. Alternativ kann jedoch auch das neutrale Biscyclopentadienylligandsystem der Formel (II) direkt mit einer geeigneten Übergangsmetallquelle, die über stark basische Liganden verfügt, wie beispielsweise Tetrakis(dimethylamino)-zirkonium umgesetzt werden.
- 20 Die erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) sind besonders in Gegenwart geeigneter Cokatalysatoren ein hochaktiver Katalysatorbestandteil für die Polymerisation von Olefinen.
- 25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens eine Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) und mindestens einen Cokatalysator.
- Der Cokatalysator bildet mit der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung der
- 30 Formel (I) ein polymerisationsaktives Katalysatorsystem, wobei der Cokatalysator als kationenbildende Verbindung dient.
- Geeignete kationenbildende Verbindungen, die in der Lage sind, durch Reaktion mit einer erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung diese in eine kationische Verbindung zu
- 35 überführen, sind z.B. Verbindungen vom Typ eines Aluminoxans, einer starken neutralen Lewis-Säure, einer ionischen Verbindung mit lewissaurem Kation oder einer ionischen Verbindung mit Brönsted-Säure als Kation. Im Falle von Metallocenkomplexen als Organoübergangsmetallverbindung werden die kationenbildenden Verbindungen häufig auch als metalloceniumionenbildende Verbindungen bezeichnet.

Als Aluminosane können beispielsweise die in der WO 00/31090, beschriebenen Verbindungen eingesetzt werden. Besonders geeignet sind offenkettige oder cyclische Aluminosanverbindungen der allgemeinen Formeln (III) oder (IV)



wobei

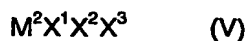
R^{12} eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Aluminosanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser. In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Aluminosanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Aluminosanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

Weiterhin können anstelle der Aluminosanverbindungen der allgemeinen Formeln (III) oder (IV) auch modifizierte Aluminosane eingesetzt werden, bei denen teilweise die Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoffatome durch Alkoxy-, Aryloxy-, Siloxy- oder Amidreste ersetzt sind.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) und die Aluminosanverbindungen in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus den Aluminosanverbindungen und dem Übergangsmetall aus der Organoübergangsmetallverbindung im Bereich von 10:1 bis 1000:1, bevorzugt im Bereich von 20:1 bis 500:1 und insbesondere im Bereich von 30:1 bis 400:1, liegt.

Als starke, neutrale Lewisäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (V)



bevorzugt, in denen

M^2 ein Element der 13. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

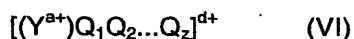
X^1, X^2 und X^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryl, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

Weitere Beispiele für starke, neutrale Lewissäuren sind in der WO 00/31090 genannt.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (V), in der X^1, X^2 und X^3 gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

Starke neutrale Lewissäuren, die sich als kationenbildende Verbindungen eignen, sind auch die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung einer Boronsäure mit zwei Äquivalenten eines Aluminiumtrialkyls oder die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung eines Aluminiumtrialkyls mit zwei Äquivalenten einer aciden fluorierten, insbesondere perfluorierten Kohlenstoffverbindung wie Pentafluorphenol oder Bis-(pentafluorphenyl)-borinsäure.

Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind salzartige Verbindungen des Kations der allgemeinen Formel (VI)



geeignet, in denen

Y ein Element der 1. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet,

Q_1 bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie C_1-C_{28} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C_3-C_{10} -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C_1-C_{10} -Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C_1-C_{28} -Alkoxy, C_6-C_{15} -Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen stehen,

a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und

z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht, und

d der Differenz $a - z$ entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylikation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nichtkoordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Salze mit nicht koordinierenden Anionen können auch durch Zusammengabe einer Bor- oder Aluminiumverbindung, z.B. einem Aluminiumalkyl, mit einer zweiten Verbindung, die durch Reaktion zwei oder mehrere Bor- oder Aluminiumatome verknüpfen kann, z.B. Wasser, und einer dritten Verbindung, die mit der Bor- oder Aluminiumverbindung eine ionisierende ionische Verbindung bildet, z.B. Triphenylchlormethan, hergestellt werden. Zusätzlich kann eine vierte Verbindung, die ebenfalls mit der Bor- oder Aluminiumverbindung reagiert, z.B. Pentafluorphenol, hinzugefügt werden.

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen haben vorzugsweise ebenfalls nichtkoordinierende Gegenionen. Als Brönstedsäure werden insbesondere protonierte Amin- oder Anilinderivate bevorzugt. Bevorzugte Kationen sind N,N-Dimethylanilinium, N,N-Dimethylcyclohexylammonium und N,N-Dimethylbenzylammonium sowie Derivate der beiden letztgenannten.

Bevorzugte ionische Verbindungen als kationenbildende Verbindungen sind vor allem N,N-Dimethylaniliniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat, N,N-Dimethyl-cyclohexylammoniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat oder N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat.

Es können auch zwei oder mehrere Boratanionen miteinander verbunden sein, wie in dem Dianion $[(C_6F_5)_2B-C_6F_4-B(C_6F_5)_2]^{2-}$, oder das Boratanion kann über eine Brücke mit einer geeigneten funktionellen Gruppe auf der Oberfläche eines Trägerpartikels gebunden sein.

Weitere geeignete kationenbildende Verbindungen sind in der WO 00/31090 aufgelistet.

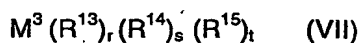
Die Menge an starken, neutralen Lewissäuren, ionischen Verbindungen mit lewissäuren Kationen oder ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen beträgt üblicherweise 0,1 bis 20 Äquivalente, bevorzugt 1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf die erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I).

Geeignete kationenbildende Verbindungen sind auch Bor-Aluminium-Verbindungen wie Di[bis(pentafluorophenylboroxy)]methylalan. Entsprechende Bor-Aluminium-Verbindungen sind beispielsweise in der WO 99/06414 offenbart.

Es können auch Gemische aller zuvor genannten kationenbildenden Verbindungen eingesetzt werden. Bevorzugte Mischungen enthalten Aluminoxane, insbesondere Methylaluminoxan, und eine ionische Verbindung, insbesondere eine, die das Tetrakis(pentafluorphenyl)borat-Anion enthält, und/oder eine starke neutrale Lewissäure, insbesondere Tris(pentafluorphenyl)boran.

Vorzugsweise werden sowohl die erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) als auch die kationenbildenden Verbindungen in einem Lösungsmittel eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol, bevorzugt sind.

Der Katalysator kann zusätzlich noch eine Metallverbindung der allgemeinen Formel (VII),



in der

M^3 ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der 13. Gruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

R^{13} Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest ist,

R^{14} und R^{15} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten,

r eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist,

und

s und t ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe $r+s+t$ der Wertigkeit von M^3 entspricht,

enthalten, wobei die Metallverbindung der Formel (VII) üblicherweise nicht identisch mit der kationenbildenden Verbindung ist. Es können auch Mischungen verschiedener Metallverbindungen der Formel (VII) eingesetzt werden.

Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (VII) sind diejenigen bevorzugt, in denen

M^3 Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

R^{14} und R^{15} für C_1 - C_{10} -Alkyl stehen.

- 5 Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (VII) sind n-Butyllithium, n-Butyl-n-octyl-magnesium, n-Butyl-n-heptyl-magnesium, Tri-n-hexyl-aluminium, Tri-iso-butyl-aluminium, Triethylaluminium und Trimethylaluminium und Mischungen davon.

- 10 Wenn eine Metallverbindung der Formel (VII) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer solchen Menge im Katalysator enthalten, dass das molare Verhältnis von M^3 aus Formel (VII) zu Übergangsmetall M^1 aus der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) von 800:1 bis 1:1, insbesondere von 200:1 bis 2:1, beträgt.

- 15 Besonders bevorzugt ist ein Katalysatorsystem enthaltend eine erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) und mindestens einen Cokatalysator als kationenbildende Verbindung, welches zusätzlich einen Träger enthält.

- 20 Um ein solches geträgertes Katalysatorsystem zu erhalten, kann das trägerlose Katalysatorsystem mit einem Träger umgesetzt werden. Prinzipiell ist die Reihenfolge der Zusammengabe von Träger, der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung und des Cokatalysators beliebig. Die erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung und der Cokatalysator können unabhängig voneinander oder gleichzeitig fixiert werden. Nach den einzelnen Verfahrensschritten kann der Feststoff mit geeigneten inerten Lösungsmitteln wie z. B. aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen gewaschen werden.

- 25 Als Träger werden vorzugsweise feinteilige Träger eingesetzt, die ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerte Feststoff sein können. Insbesondere kann der Träger ein poröser Feststoff wie Talk, ein Schichtsilikat, ein anorganisches Oxid oder ein feinteiliges Polymerpulver (z.B. Polyolefin) sein.

- 30 Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der Elemente Calcium, Aluminium, Silicium, Magnesium oder Titan sowie entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in
35 Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxidischen Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. MgO , ZrO_2 , TiO_2 oder B_2O_3 . Ein bevorzugtes Mischoxid ist beispielsweise calciniertes Hydrotalcit.

- 40 Die verwendeten Trägermaterialien weisen vorzugsweise eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m^2/g , ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikel-

größe von 1 bis 500 μm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 m^2/g , einem Porenvolumen im Bereich von 0,5 bis 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 μm . Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m^2/g , einem Porenvolumen im Bereich von 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 100 μm .

Der anorganische Träger kann einer thermischen Behandlung z.B. zur Entfernung von adsorbiertem Wasser unterzogen werden. Eine solche Trocknungsbehandlung wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 300°C, vorzugsweise von 100 bis 200°C durchgeführt, wobei die Trocknung von 100 bis 200°C bevorzugt unter Vakuum und/oder Inertgasüberlagerung (z. B. Stickstoff) erfolgt, oder der anorganische Träger kann bei Temperaturen von 200 bis 1000°C calciniert werden, um gegebenenfalls die gewünschte Struktur des Festkörpers und/oder die gewünschte OH-Konzentration auf der Oberfläche einzustellen. Der Träger kann auch chemisch behandelt werden, wobei übliche Trocknungsmittel wie Metallalkyle, bevorzugt Aluminiumalkyle, Chlorsilane oder SiCl_4 , aber auch Methylalumoxan zum Einsatz kommen können. Entsprechende Behandlungsmethoden werden zum Beispiel in WO 00/31090 beschrieben.

Das anorganische Trägermaterial kann auch chemisch modifiziert werden. Beispielsweise führt die Behandlung von Kieselgel mit $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ zur Fluorierung der Kieselgeloberfläche oder die Behandlung von Kieselgelen mit Silanen, die stickstoff-, fluor- oder schwefelhaltige Gruppen enthalten, führen zu entsprechend modifizierten Kieselgeloberflächen.

Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten vorzugsweise ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösungsmittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden. Es können auch funktionalisierte Polymerträger, z. B. auf Basis von Polystyrolen, eingesetzt werden, über deren funktionelle Gruppen, zum Beispiel Ammonium- oder Hydroxygruppen, mindestens eine der Katalysatorkomponenten fixiert werden kann.

In einer bevorzugten Form der Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems wird mindestens eine der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) in einem geeigneten Lösungsmittel mit mindestens einem Cokatalysator als kationenbildende Verbindung in Kontakt gebracht, wobei bevorzugt ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird.

Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösungsmittel entfernt und das resultierende geträgerte Organoübergangsmetallverbindungskatalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösungsmittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Kataly-

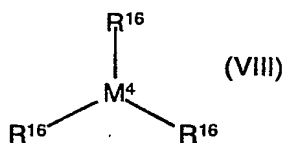
sator wird als frei fließendes Pulver erhalten. Beispiele für die technische Realisierung des obigen Verfahrens sind in WO 96/00243, WO 98/40419 oder WO 00/05277 beschrieben.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist, zunächst die kationenbildende Verbindung auf der Trägerkomponente zu erzeugen und anschließend diese geträgerte kationenbildende Verbindung mit der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung in Kontakt zu bringen.

Als Cokatalysatorsysteme sind daher ebenfalls Kombinationen von Bedeutung, die durch Zusammengabe von folgenden Komponenten erhalten werden:

1. Komponente: mindestens eine definierte Bor- oder Aluminiumverbindung,
2. Komponente: mindestens eine neutrale Verbindung, die mindestens ein acides Wasserstoffatom besitzt,
3. Komponente: mindestens ein Träger, bevorzugt ein anorganischer oxidischer Träger und optional als 4. Komponente eine Base, bevorzugt eine organische stickstoffhaltige Base, wie zum Beispiel ein Amin, ein Anilinderivat oder ein Stickstoffheterocyclus.

Die bei der Herstellung dieser Trägercokatalysatoren eingesetzten Bor- oder Aluminiumverbindung sind bevorzugt solche der Formel (VIII)



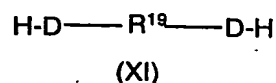
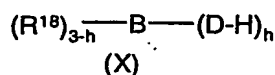
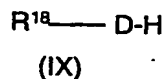
worin

- R^{16} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenaryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryloxy, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenalkylaryl bedeuten, oder R^{16} ist eine OSiR^{17}_3 -Gruppe, worin
- R^{17} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenaryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryloxy, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenalkylaryl, bevorzugt Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl oder $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -Arylalkyl bedeuten, und
- M^4 gleich Bor oder Aluminium, bevorzugt Aluminium ist.

Besonders bevorzugt als Verbindungen der Formel (VIII) sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium und Tri-isobutylaluminium zu nennen.

Bei den neutralen Verbindungen, die mindestens ein acides Wasserstoffatom besitzen und mit Verbindungen der Formel (VIII) reagieren können, handelt es sich bevorzugt um Verbindungen der Formeln (IX), (X) oder (XI);

5



worin

10

R^{18} gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, eine borfreie $\text{C}_1\text{--C}_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkoxy, $\text{C}_6\text{--C}_{20}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{--C}_{20}$ -Halogenaryl, $\text{C}_6\text{--C}_{20}$ -Aryloxy, $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -Arylalkyl, $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -Halogenarylalkyl, $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -Alkylaryl, $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -Halogenalkylaryl, eine $\text{Si}(\text{R}^{20})_3$ -Gruppe oder eine $\text{CH}(\text{SiR}^{20}_3)_2$ -Gruppe bedeutet, worin

15

R^{20} eine borfreie $\text{C}_1\text{--C}_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkoxy, $\text{C}_6\text{--C}_{20}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{--C}_{20}$ -Halogenaryl, $\text{C}_6\text{--C}_{20}$ -Aryloxy, $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -Arylalkyl, $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -Halogenarylalkyl, $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -Alkylaryl, $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -Halogenalkylaryl ist, und

R^{19} eine zweibindige $\text{C}_1\text{--C}_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -Alkylen, $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -Halogenalkylen, $\text{C}_6\text{--C}_{20}$ -Arylen, $\text{C}_6\text{--C}_{20}$ -Halogenarylen, $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -Arylalkylen, $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -Halogenarylalkylen, $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -Alkylarylen, $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -Halogenalkylarylen bedeutet,

20

D ein Element der 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder eine NR^{21} -Gruppe ist, worin R^{21} Wasserstoff oder ein $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -Alkyl oder $\text{C}_6\text{--C}_{20}$ -Aryl ist, bevorzugt Sauerstoff und

h 1 oder 2 ist.

25

Geeignete Verbindungen der Formel (IX) sind Wasser, Alkohole, Phenolderivate, Thiophenolderivate oder Anilinderivate, wobei besonders die halogenierten und insbesondere die perfluorierten Alkohole und Phenole von Bedeutung sind. Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind Pentafluorphenol; 1,1-Bis-(pentafluorphenyl)-methanol oder 4-Hydroxy-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-nonafluorbiphenyl.

30

Geeignete Verbindungen der Formel (X) stellen Boronsäuren und Borinsäuren dar, wobei insbesondere Borinsäuren mit perfluorierten Arylresten, wie beispielsweise $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BOH}$, zu nennen sind.

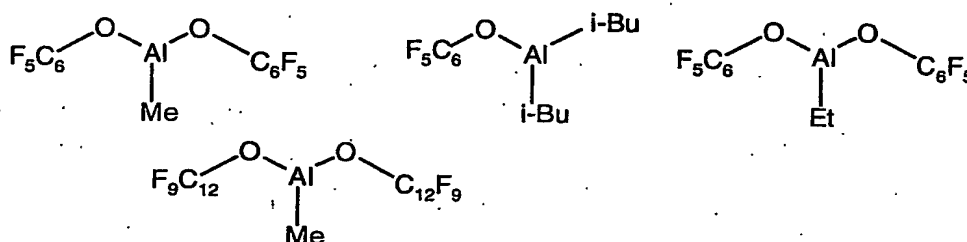
35

Geeignete Verbindungen der Formel (XI) sind Dihydroxyverbindungen, bei denen die zweibindige kohlenstoffhaltige Gruppe bevorzugt halogeniert und insbesondere perfluoriert ist. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist 4,4'-Dihydroxy-2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorbiphenyl Hydrat.

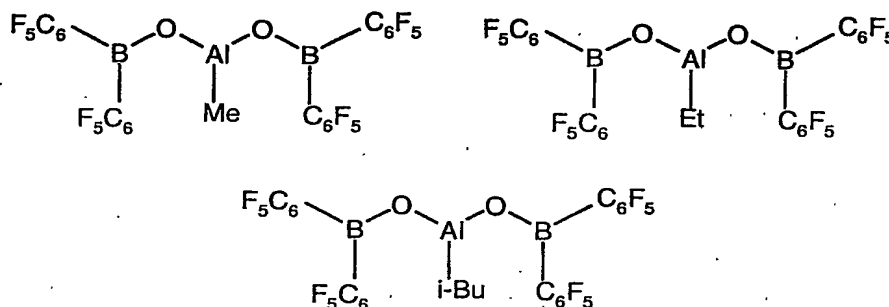
Beispiele für die Kombination von Verbindungen der Formel (VIII) mit Verbindungen der Formel (IX) oder (XI) sind Trimethylaluminium/Pentafluorphenol, Trimethylaluminium/1-Bis-(pentafluorphenyl)-methanol, Trimethylaluminium/4-Hydroxy-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-

40

nonafluorbiphenyl, Triethylaluminium/Pentafluorphenol oder Triisobutylaluminium/Pentafluorphenol oder Triethylaluminium/4,4'-Dihydroxy-2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorbiphenyl Hydrat, wobei beispielsweise Umsetzungsprodukte folgender Art gebildet werden können.



Beispiele für die Umsetzungsprodukte aus der Reaktion mindestens einer Verbindung der Formel (VIII) mit mindestens einer Verbindung der Formel (X) sind:



Prinzipiell ist die Zusammengabe der Komponenten beliebig.

Gegebenenfalls werden die Umsetzungsprodukte aus der Reaktion mindestens einer Verbindung der Formel (VIII) mit mindestens einer Verbindung der Formel (IX), (X) oder (XI) und optional der organischen Stickstoffbase zusätzlich noch mit einer Organometallverbindung der Formel (III), (IV), (V) und / oder (VII) kombiniert, um dann mit dem Träger das Trägercokatalysatorsystem zu bilden.

In einer bevorzugten Ausführungsvariante werden die 1. Komponente, z. B. Verbindungen der Formel (VIII), und die 2. Komponente, z. B. Verbindungen der Formeln (IX), (X) oder (XI), sowie ein Träger als 3. Komponente und eine Base als 4. Komponente separat zusammengeben und anschließend miteinander umgesetzt, wobei die Umsetzung bevorzugt in einem inerten Lösungs- oder Suspensionsmittel stattfindet. Der gebildete Trägercokatalysator kann vom inerten Lösungs- und Suspensionsmittel befreit werden, bevor er mit der erfindungsgemäßen Organoübergangs-

metallverbindung der Formel (I) und gegebenenfalls einer Metallverbindung der Formel (VII) zum Katalysatorsystem umgesetzt wird.

5 Es ist weiterhin möglich, den Katalysatorfeststoff zunächst mit α -Olefinen, bevorzugt linearen C_2 - C_{10} -1-Alkene und insbesondere mit Ethylen oder Propylen vorzupolymerisieren und dann den resultierenden vopolymerisierten Katalysatorfeststoff bei der eigentlichen Polymerisation zu verwenden. Üblicherweise liegt das Massenverhältnis von bei der Vopolymerisation eingesetztem Katalysatorfeststoff zu hinzupolymerisiertem Monomer im Bereich von 1:0,1 bis 1:200.

10 Weiterhin kann als Additiv während oder nach der Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins, bevorzugt eines α -Olefins, beispielsweise Vinylcyclohexan, Styrol oder Phenyl dimethylvinylsilan, als modifizierende Komponente, ein Antistatikum oder eine geeignete inerte Verbindung wie ein Wachs oder Öl zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiven zu erfindungsgemäßer Organoübergangsmetallverbindung beträgt dabei
15 üblicherweise von 1:1000 bis 1000:1, bevorzugt von 1:5 bis 20:1.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation, das heißt Homopolymerisation oder Copolymerisation, mindestens eines Olefins in
20 Gegenwart eines Katalysatorsystems enthaltend mindestens eine der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I).

In der Regel wird das Katalysatorsystem zusammen mit einer weiteren Metallverbindung der allgemeinen Formel (VII), wobei diese sich von der oder den bei der Herstellung des Katalysatorsystems verwendeten Metallverbindungen der Formel (VII) unterscheiden kann, zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen eingesetzt. Die weitere Metallverbindung wird in der Regel dem Monomer oder dem Suspensionsmittel zugesetzt und dient zur Reinigung des Monomers von Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können. Es ist auch möglich dem Katalysatorsystem beim Polymerisationsprozess zusätzlich eine oder mehrere weitere kationenbildende Verbindungen zuzusetzen.
30

Bei den Olefinen kann es sich um funktionalisierte, olefinische ungesättigte Verbindungen wie Ester- oder Amidderivate der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise Acrylate, Methacrylate oder Acrylnitril, oder um unpolare olefinische Verbindungen handeln, worunter auch arylsubstituierte α -Olefine fallen.
35

Bevorzugt werden Olefine der Formel $R^m-CH=CH-R^n$ polymerisiert, worin R^m und R^n gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen kohlenstoffhaltigen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atome, bedeuten, oder R^m und R^n zusammen mit den sie verbindenden
40 Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können.

Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen; wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen oder 4-Methyl-1-penten oder unsubstituierte oder substituierte vinylaromatische Verbindungen wie Styrol und Styrol-
5 rolderivate, oder Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, 1,7-Octadien, 5-Ethyliden-2-norbornen, Norbornadien, Ethylnorbornadien oder cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen.

Besonders bevorzugt werden mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem Propylen oder
10 Ethylen homopolymerisiert, oder Ethylen wird mit C_3 - C_8 - α -Olefinen wie Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und/oder 1-Octen und/oder cyclischen Olefinen wie Norbornen und/oder Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Hexadien, Norbornadien, Ethylidennorbornen oder Ethylnorbornadien, copolymerisiert oder besonders bevorzugt wird Propylen mit Ethylen und/oder 1-Buten copolymerisiert. Beispiele für solche Copolymere sind Propylen/Ethylen-, Propylen/1-Buten-,
15 Ethylen/1-Buten-, Ethylen/1-Hexen-, Ethylen/1-Octen-Copolymere, Ethylen/Propylen/Ethylidennorbornen- oder Ethylen/Propylen/1,4-Hexadien-Terpolymere.

Die Polymerisation kann in bekannter Weise in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten
20 Reaktoren durchgeführt werden. Sie kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich in einer oder mehreren Stufen erfolgen. Es kommen Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührte Gasphasenverfahren oder Gasphasenwirbelschichtverfahren in Betracht. Als Lösungsmittel oder Suspensionsmittel können inerte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise iso-Butan, oder aber die Monomeren selbst verwendet werden.

Die Polymerisation kann bei Temperaturen im Bereich von -60 bis 300°C und Drücken im Bereich von 0,5 bis 3000 bar durchgeführt werden. Bevorzugt sind Temperaturen im Bereich von 50 bis 200°C, insbesondere von 60 bis 100°C, und Drücke im Bereich von 5 bis 100 bar insbesondere von 15 bis 70 bar. Die mittleren Verweilzeiten betragen dabei üblicherweise von 0,5 bis
30 5 Stunden, bevorzugt von 0,5 bis 3 Stunden. Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität kann bei der Polymerisation Wasserstoff verwendet werden. Weiterhin können auch übliche Zuschlagstoffe wie Antistatika mitverwendet werden. Zur Polymerisation kann das erfindungsgemäße Katalysatorsystem direkt eingesetzt werden, das heißt es wird pur in das Polymerisationssystem eingeführt, oder es wird zur besseren Dosierbarkeit mit inerten Komponenten wie
35 Paraffinen, Ölen oder Wachsen versetzt.

Ganz besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) bzw. die sie enthaltenden Katalysatorsysteme zur Herstellung von Propylen-Homopolymeren mit hohen Schmelzpunkten.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere sind insbesondere zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper wie Fasern, Filamente, Spritzgußteile, Folien, Platten oder Großhohlkörper (z. B. Rohre) geeignet.

- 5 Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert.

Beispiele

Allgemeines

10

Die Herstellung und Handhabung der metallorganischen Verbindungen sowie deren Verwendung als Katalysatorkomponente erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle benötigten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert.

15

Bestimmung der Schmelztemperatur:

- Die Schmelztemperatur T_m wurde durch DSC-Messung nach ISO-Norm 3146 in einer ersten Aufheizphase mit einer Aufheizrate von 20°C pro Minute bis 200°C, einer dynamische Kristallisation mit einer Kühlrate von 20°C pro Minute bis 25°C und einer zweiten Aufheizphase mit einer Auf-
- 20 heizrate von 20°C pro Minute wiederum bis 200°C ermittelt. Die Schmelztemperatur war dann die Temperatur, bei der die in der zweiten Aufheizphase gemessene Kurve der Enthalpie gegen die Temperatur das Maximum aufwies.

Gelpermeationschromatographie:

- 25 Die Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde bei 145°C in 1,2,4-Trichlorbenzol durchgeführt, wobei eine GPC-Apparatur 150C der Fa. Waters zum Einsatz kam. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software Win-GPC der Fa. HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard- und Software mbH, Ober-Hilbersheim. Die Kalibrierung der Säulen erfolgte mittels Polypropylenstandards mit Molmassen von 100 bis 10⁷ g/mol. Es wurden Massenmittel (M_w) und
- 30 Zahlenmittel (M_n) der Molmassen der Polymerisate bestimmt. Der Q-Wert ist das Verhältnis von Massenmittel (M_w) zu Zahlenmittel (M_n).

35

40

Beispiel 1

Darstellung von 1,2-Ethandiyl-bis-(2,7-dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl)indenyl)-zirkoniumdichlorid (1)

a) Darstellung von 2-Chloro- 5-methylpropiophenon (1a)

43,8 g (329 mmol) Aluminiumchlorid und 34,66 g (274 mmol) 4-Chlortoluol wurden vorgelegt und mit 26,6 g (287 mmol) Propionsäurechlorid versetzt. Es setzte eine moderate HCl-Gasentwicklung ein. Die Reaktionsmischung wurde vier Stunden bei 50°C gerührt und wurde anschließend auf eine Mischung von 350 ml Eiswasser und 35 ml konz. Salzsäure gegeben. Die wässrige Phase wurde zweimal mit jeweils 200 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 200 ml Wasser, 200 ml NaHCO₃-Lsg. und NaCl-Lsg. gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Lösungsmittelentfernung und Trocknen im Ölpumpenvakuum wurden 47,06 g (1a) isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,60-7,10 (m, 3H, arom- H), 2,94 (m, 2H, CH₂-H), 2,32 (s, 3H, CH₃), 1,18 (t, 3H, CH₃).

b) Darstellung von 2-Chloro-5-methylmethacrylophenon (1b)

47,0 g (257 mmol) 2-Chloro- 7-Methylpropiophenon (1a) und 21,2 ml wässrige (765 mmol) Formaldehydlösung wurden vorgelegt und innerhalb von 30 Minuten mit einer Lösung von 10,3 g (257 mmol) NaOH in 515 ml Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wurde zwei Stunden bei 40°C intensiv gerührt. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit 200 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 200 ml verdünnter Salzsäure gewaschen und anschließend mit MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum wurden 47,37 g (1b) isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,39-7,05 (m, 3H, arom- H), 5,97; 5,57 (dd, 2H, CH₂-H), 2,31 (s, 3H, CH₃), 2,02 (s, 3H, CH₃).

c) Darstellung von 7-Chloro- 2,4-methyl-1-indanon (1c)

349 g konz. Schwefelsäure wurden bei 65°C vorgelegt und 47,3 g (243 mmol) 2-Chloro-5-methylmethacrylophenon (1b) innerhalb von zwei Stunden zugetropft, 30 Minuten bei 65°C nachgerührt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde auf 800 g Eiswasser gegeben. Die entstandene braun-grüne Suspension wurde dreimal mit jeweils 300 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde mit 300 ml NaHCO₃-Lsg, mit 300 ml Wasser und mit 300 ml gesättigter NaCl-Lsg gewaschen und anschließend mit MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum wurden 39,29 g (1c) isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,50-7,00 (m, 2H, arom- H), 3,32, 3,21 (dd, 2H, CH₂-H), 2,70 (m, 1H, CH-H), 2,28 (s, 3H, CH₃), 1,30 (d, 3H, CH₃).

d) Darstellung von 2,4-Dimethyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indanon (1d)

5

13,4 (68,8 mmol) 7-Chloro-2,4-dimethyl-1-indanon (1c), 14,71 g (82,6 mmol) 4-tert.-Butylphenylboronsäure, 16,05 g (151 mmol) Natriumcarbonat, 188 ml Ethylenglykol und 30,7 ml Wasser wurden unter einer Schutzgasatmosphäre vorgelegt und auf 80°C erhitzt. Unter kräftigem Rühren wurde zu den Reaktionskomponenten eine frisch bereitete Katalysatorlösung aus 77 mg (0,343 mmol) Palladiumacetat, 1,7 ml (1,01 mmol) einer wässrigen TPPTS-Lösung (0,6 molar) in 25 ml Wasser gegeben und das Reaktionsgemisch 3 Stunden unter Rückfluß bis zum vollständigen Umsatz erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Ethylenglykolphase dreimal mit insgesamt 900 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolphasen wurden zweimal mit insgesamt 250 ml Natriumchloridlösung gewaschen und mit 150 g Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes und anschließendem Destillieren im Ölpumpenvakuum wurden 18,59 g (1d) isoliert.

15

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,39-7,19 (m, 6H, arom- H), 3,30 (dd, 1H, CH₂-H), 2,68 (m, 1H, CH-H), 2,60 (dd, 1H, CH₂-H), 2,35 (s, 3H, CH₃), 1,34 (s, 9H, tert.-Butyl-H), 1,27 (d, 3H, CH₃).

20

e) Darstellung von 2,7-Dimethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden (1e)

2,09 g (55,3 mmol) Natriumborhydrid und 18,59 g (55,3 mmol) 2,4-Dimethyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indanon (1d) wurden in 51 ml Toluol vorgelegt. Bei 50°C wurden 9,8 ml Methanol langsam hinzugegeben und die Reaktionsmischung 3 Stunden bei 50°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 35 ml 2 n Schwefelsäure hinzugegeben und 30 Minuten gerührt. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase zweimal mit insgesamt 60 ml 2 n Schwefelsäure gewaschen, das Lösungsmittel weitestgehend entfernt und der Rückstand in 200 ml Toluol aufgenommen und mit 0,2 g p-Toluolsulfonsäure versetzt. Aus diesem Reaktionsgemisch wurde am Wasserabscheider durch 1,5 stündiges Refluxieren bis zum vollständigem Umsatz Wasser abdestilliert. Die Reaktionsmischung wurde einmal mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 16,8 g des gewünschten Produktes (1e) erhalten.

25

30

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,50-6,97 (m, 6H, arom- H), 6,70 (s, 1H, Olefin-H), 3,24 (s, 2H, CH₂-H), 2,35 (s, 3H, CH₃), 2,15 (s, 3H, CH₃), 1,36 (s, 9H, tert.-Butyl-H).

35

f) Darstellung von 1,2-Bis-(2,7-dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-1-Inden)ethan (1f)

5,4 g (19,54 mmol, 92% GC-Reinheit) 2,7-Dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl)inden (1e) wurden in 25 ml Tetrahydrofuran (THF) vorgelegt und bei 0°C mit 7,8 ml einer n-Butyllithiumlösung (2,5 M in Toluol) versetzt, wobei die Temperatur auf 10°C anstieg. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde es in eine Lösung von 3,0 g (9,3 mmol) 1,2-Bis(trifluormethylsulfonyloxy)ethan in 3,5 ml THF bei -40°C getropft. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde bei -20°C und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml Toluol aufgenommen. Die organische Phase wurde nacheinander mit 50 ml einer 2 n Natriumhydroxydlösung und vier mal mit jeweils 50 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurden 7,4 g Rohprodukt erhalten, die durch eine Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt wurden, wobei eine saubere Fraktion des Produktes (1f) in einer Ausbeute von 1,9 g erhalten wurde.

GC-MS $M^+ = 578$

g) Darstellung von 1,2-Ethandiyl-bis-(2,7-dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl)indenyl)-zirkoniumdichlorid (1)

1,8 g (3,1 mmol) Ligand (1f) wurden in 18 ml Diethylether vorgelegt und bei 0°C mit 4,2 ml einer Lösung von tert.-Butyllithium in Pentan (1,5 M in Pentan) versetzt. Zu der gebildeten gelben Suspension wurden weiter 10 ml Diethylether zugegeben und die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Bei 0°C wurden 1,10 g (3,42 mmol) Zirkoniumtetrachlorid-Dimethoxyethan-Komplex zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurden 10 ml Diethylether zugegeben und das Reaktionsgemisch 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum vollständig entfernt und der Rückstand, 2,5 g Rohkomplex, mit 150 ml 80°C heißem Toluol versetzt. Nach Filtration über eine Celiteschicht wurde die toluolische Lösung auf ca. 8 ml eingeeengt und mit 5 ml n-Heptan versetzt. Bei -30°C fiel ein Feststoff aus, der nach Filtration und NMR-Untersuchung verworfen wurde. Das Filtrat wurde nochmals vollständig eingeeengt, in 30 ml Toluol / 5 ml Heptan bei 100°C gelöst, wobei ein unlöslicher Rückstand nochmals abfiltriert wurde. Das klare Filtrat wurde auf ca. 15 ml eingeeengt, mit 10 ml Heptan versetzt und bei -30°C für einen Tag gelagert. Die ausgefallenen Kristalle wurde über eine G3-Fritte isoliert, mit 1 ml Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 0,2 g des Komplexes (1) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 1,30, 1,32 (18H, t-Bu-H), 2,19 (6H, Me-H), 2,34 (6H, Me-H), 3,7, 4,1 (2 x 4H), 6,6 (2H), 6,9 – 7,8 (12H, arom. H)

Beispiel 2

- 0,206 mmol 1,2-Et(2,7-Me₂-4-(p^tBu-Ph)-1-Ind)₂ZrCl₂ (1) aus Beispiel 1 wurden bei Raumtemperatur zu 4,33 mmol MAO (30 Gew.%ige Lösung in Toluol, Hersteller Albemarle) gegeben. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschließend mit 10,9 ml Toluol verdünnt. Die verdünnte Lösung wurde vorsichtig zu 10 g Silica (Sylopol 948 bei 600 °C calciniert, Hersteller Grace) gegeben. Besondere Aufmerksamkeit wurde einer gleichmäßigen Verteilung der farbigen Lösung über das Trägermaterial gewidmet. Nach 10 min wurde das Lösungsmittel der Katalysatorsuspension im Ölpumpenvakuum weitestgehend entfernt. Das erhaltene rieselfähige Katalysatorpulver wurde solange im Ölpumpenvakuum getrocknet, bis der Gehalt flüchtiger Anteil im Katalysatorfeststoff auf weniger als 5 Gew.% gesenkt worden war.

Vergleichsbeispiel A

- Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei jedoch anstelle des Metallocenes aus Beispiel 1 in diesem Versuch 1,2-Et(2-Me-4-(p^tBu-Ph)-1-Ind)₂ZrCl₂ zur Katalysatorherstellung eingesetzt wurde.

Vergleichsbeispiel B

- Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei jedoch anstelle des Metallocenes aus Beispiel 1 in diesem Versuch 1,2-Et(2,4,7-Me₃-1-Ind)₂ZrCl₂ zur Katalysatorherstellung eingesetzt wurde.

Beispiel 3 Homopolymerisation von Propen

- Die Homopolymerisation wurde in einem mit 3 l flüssigem Propen gefüllten 5 l Reaktor durchgeführt. Der Reaktor war vor dem Füllen mit Stickstoff inertisiert worden. 2,4 ml einer 20 Gew.%igen Lösung von Triethylaluminium in Exsol (Fa. Witco) wurden in den Reaktor zum Propen dosiert, und die Mischung wurde 15 min bei 30 °C gerührt. Eine Suspension von 500 mg des in Beispiel 2 hergestellten Katalysators in 20 ml Exsol wurde in den Reaktor eindosiert. Die Reaktortemperatur wurde auf 65°C angehoben und 60 min bei dieser Temperatur gehalten. Die Polymerisation wurden beendet, indem der Reaktor entspannt wurde. Das Polymer wurde im Vakuum über Nacht getrocknet. Die Ergebnisse der Polymerisation und die Ergebnisse der Polymeranalytik sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel C Homopolymerisation von Propen

- Die Homopolymerisation wurde in einem mit 1,5 l flüssigem Propen gefüllten 2 l Reaktor durchgeführt. Der Reaktor war vor dem Füllen mit Stickstoff inertisiert worden. 1,7 ml einer 20 Gew.%ige Lösung von Triethylaluminium in Exsol (Fa. Witco) wurden in den Reaktor dosiert und

die Mischung wurde 15 min bei 30 °C gerührt. Eine Suspension von 600 mg des im Vergleichs-
beispiel A hergestellten Katalysators in 20 ml Exsol wurde in den Reaktor eingebracht. Die Reak-
tortemperatur wurde auf 65 °C angehoben und 60 min bei dieser Temperatur gehalten. Die Poly-
merisation wurde beendet, indem der Reaktor entspannt wurde. Das Polymer wurde im Vakuum
über Nacht getrocknet.

Vergleichsbeispiel D Homopolymerisation von Propen

Die Polymerisation aus Vergleichsbeispiel C wurde wiederholt. Als Katalysator wurden in diesem
Versuch jedoch 930 mg des im Vergleichsbeispiel B hergestellten Katalysators eingesetzt.

Tabelle

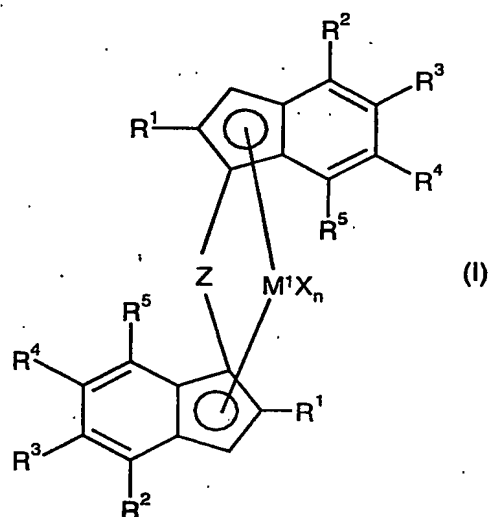
Zusammenstellung der Polymerisationsergebnisse und der Ergebnisse der Polymeranalytik

	Aktivität [kg/g*h]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	T _m [°C]
Beispiel 3	0,82	335 900	3,0	156,4
Vergleichsbeispiel C	0,40	315 100	4,2	153,7
Vergleichsbeispiel D	0,27	400 000	2,7	153,9

Einheiten und Abkürzungen: Schmelztemperatur (T_m): °C; Gewichtsgemittelttes Molmassenmittel
(M_w): g/mol; Polydispersität: Q=M_w/M_n; Aktivität: Masse Polymer/(Masse Katalysator * Polymeri-
sationszeit in Stunden)

Patentansprüche

1. Organoübergangsmetalverbindung der Formel (I)



worin

M^1 ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden ist,

X gleich oder verschieden Halogen, Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{22} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 6 bis 22 Kohlenstoffatomen im Arylrest, $-OR^6$ oder $-NR^6R^7$ ist, wobei zwei Reste X auch miteinander verbunden sein können,

n eine natürliche Zahl von 1 bis 4 ist, die gleich der Oxidationszahl von M^1 minus 2 ist,

R^1 Wasserstoff oder ein C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltiger Rest ist,

R^2 ein substituierter oder unsubstituierter C_6 - C_{40} -Arylrest oder C_2 - C_{40} -heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe O, N, S oder P ist,

R^3 Wasserstoff oder ein C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltiger Rest ist,

oder die Reste R^2 und R^3 zusammen ein cyclisches Ringsystem bilden,

R^4 Wasserstoff oder ein C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltiger Rest ist,

R^5 ein C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltiger Rest ist,

und

Z eine zweibindige Gruppe $CR^8R^9-CR^{10}R^{11}$ ist, wobei R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltigen Rest stehen.

2. Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1,

worin

M^1 ein Element der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente ist,

n gleich 2 ist,

R^1 C_1 - C_{10} -Alkyl ist,

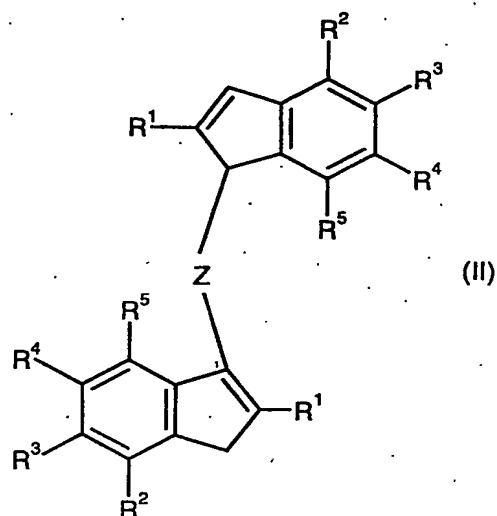
R^3 Wasserstoff oder ein C_1 - C_{10} -Alkylrest ist,

R^4 Wasserstoff oder ein C_1 - C_{10} -Alkylrest ist,

R^5 ein C_1 - C_{10} -Alkylrest ist und

Z gleich CH_2-CH_2 ist.

3. Biscyclopentadienylligandsystem der Formel (II)



oder seiner Doppelbindungsisomere

worin die Variablen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und Z die Bedeutung wie in Formel (I) haben.

4. Biscyclopentadienylligandsystem der Formel (II) gemäß Anspruch 3,

worin

R^1 C_1 - C_{10} -Alkyl ist,

R^3 Wasserstoff oder ein C_1 - C_{10} -Alkylrest ist,

R^4 Wasserstoff oder ein C_1 - C_{10} -Alkylrest ist,

R^5 ein C_1 - C_{10} -Alkylrest ist und

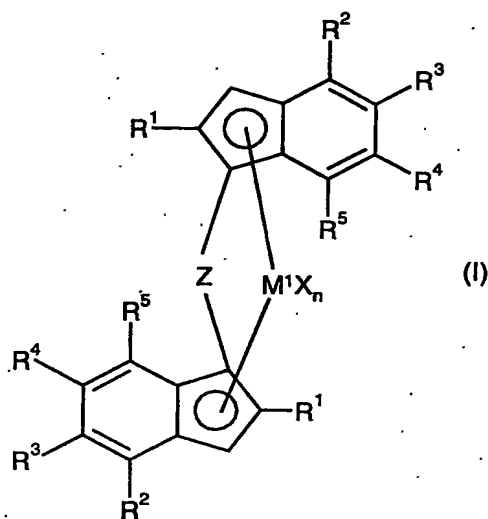
Z gleich CH_2-CH_2 ist.

5. Katalysatorsystem zur Polymerisation von Olefinen enthaltend mindestens eine Organo-
übergangsmetallverbindung gemäß Anspruch 1 oder 2 und mindestens einen Cokataly-
sator als kationenbildende Verbindung.

6. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 5, welches zusätzlich einen Träger enthält.
7. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation mindestens eines Olefins in Gegenwart eines Katalysatorsystems gemäß Anspruch 5 oder 6.
8. Verwendung eines Biscyclopentadienylligandsystems gemäß Anspruch 3 oder 4 zur Herstellung einer Organoübergangsmetallverbindung.
9. Verfahren zur Herstellung einer Organoübergangsmetallverbindung enthaltend die Umsetzung eines Biscyclopentadienylligandsystems gemäß Anspruch 3 oder 4 oder eines daraus hergestellten Bisanions mit einer Übergangsmetallverbindung.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I)



worin

M^1 ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden ist,

X gleich oder verschieden Halogen, Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{22} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 6 bis 22 Kohlenstoffatomen im Arylrest, $-OR^6$ oder $-NR^6R^7$ ist, wobei zwei Reste X auch miteinander verbunden sein können,

n eine natürliche Zahl von 1 bis 4 ist, die gleich der Oxidationszahl von M^1 minus 2 ist,

R^1 Wasserstoff oder ein C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltiger Rest ist,

R^2 ein substituierter oder unsubstituierter C_6 - C_{40} -Arylrest oder C_2 - C_{40} -heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe O, N, S oder P ist,

R^3 Wasserstoff oder ein C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltiger Rest ist,

oder die Reste R^2 und R^3 zusammen ein cyclisches Ringsystem bilden,

R^4 Wasserstoff oder ein C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltiger Rest ist,

R^5 ein C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltiger Rest ist,

und

Z eine zweibindige Gruppe $CR^8R^9-CR^{10}R^{11}$ ist, wobei R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltigen Rest stehen,

Biscyclopentadienylligandsysteme mit einem solchen Substitutionsmuster, Katalysatorsysteme enthaltend mindestens eine der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen, ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation mindestens eines Olefins in Gegenwart eines der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme, sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Biscyclopentadienylligandsysteme zur Herstellung von Organoübergangsmetallverbindungen.